



Patentgesuch für die Schweiz und Liechtenstein  
Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

## 12 AUSLEGESCHRIFT A3

11

626 219 G

21 Gesuchsnummer: 1999/77

71 Patentbewerber:  
Chemische Fabrik Pfersee GmbH, Augsburg (DE)

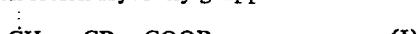
22 Anmeldungsdatum: 17.02.1977

72 Erfinder:  
Hans Deiner, Neusäss 1 (DE)  
Bernhard Sandner, Diedorf (DE)  
Hans Schilling, Landweid (DE)30 Priorität(en): 21.02.1976 DE 2607151  
12.03.1976 DE 261037274 Vertreter:  
CIBA-GEIGY AG, Basel42 Gesuch  
bekanntgemacht: 13.11.1981

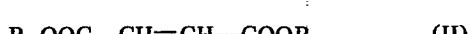
56 Recherchenbericht siehe Rückseite

## 54 Verfahren zum Behandeln von Textilien mit Polymerisaten von Acrylsäure- und Methacrylsäureestern.

57 Copolymerisate aus Acryl- und Methacrylsäurealkylestern, die 0,1 bis 10 Gewichtsprozent Monomere mit endständigen freien Hydroxylgruppen der Formel



und/oder der Formel



einpolymerisiert enthalten, werden in Form von Lösungen in organischen, wasserunlöslichen Lösungsmitteln in Gegenwart von Aminosilanen und/oder Aminosiloxanen bevorzugt zusammen mit metallorganischen Katalysatoren zum Imprägnieren und Beschichten von Textilien eingesetzt.

In den Formeln bedeuten R = Wasserstoff oder -CH<sub>3</sub>, R<sub>1</sub> = -(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-OH, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH oder -(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-OH, n = 2 bis 4 und R<sub>2</sub> = Wasserstoff oder Alkyl mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen.

Die behandelten Textilien sind gut wasch- und chemischreinigungsbeständig, ferner wasserdicht und wasserabstossend.

Diese Eigenschaften werden noch dadurch verbessert, dass man Copolymerisate einsetzt, die in Gegenwart von Alkylwasserstoffpolysiloxanen hergestellt worden sind.

POOR QUALITY



# RAPPORT DE RECHERCHE RECHERCHENBERICHT

Demande de brevet No.:  
Patentsuch Nr.:

CH 1999/77

I.I.B. Nr.:

HO 12 507

## Documents considérés comme pertinents Einschlägige Dokumente

Catégorie Kategorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes. Kennzeichnung des Dokuments, mit Angabe, soweit erforderlich, der massgeblichen Teile	Revendications con-cernées Betrifft Anspruch Nr.	Domaines techniques recherchés Recherchierte Sachgebiete (INT. CL. <sup>2</sup> )
	<p><u>GB - A - 1 113 254 (CASSELLA)</u>  * Patentansprüche 1 bis 6 *</p> <p><u>GB - A - 1 113 255 (CASSELLA)</u>  * Patentansprüche 1 bis 5 *</p> <p><u>FR - A - 2 007 379 (TOYO RAYON)</u>  * Patentanspruch 1; Seite 2, Formel (1) *</p> <p><u>CH - B - 372 635 (CIBA)</u>  * Patentanspruch; Unteranspruch 2; Seite 2, Zeilen 39 bis 98 *</p>	I	<p>D 06 M 15/38 D 06 M 15/66</p>

Catégorie des documents cités  
Kategorie der genannten Dokumente:  
X: particulièrement pertinent  
von besonderer Bedeutung  
A: arrière-plan technologique  
technologischer Hintergrund  
O: divulgation non-écrite  
nichtschriftliche Offenbarung  
P: document intercalaire  
Zwischenliteratur  
T: théorie ou principe à la base de  
l'invention  
der Erfindung zugrunde liegende  
Theorien oder Grundsätze  
E: demande faisant référence  
kollidierende Anmeldung  
L: document cité pour d'autres raisons  
aus andern Gründen angeführtes  
Dokument  
&: membre de la même famille, document  
correspondant  
Mitglied der gleichen Patentsfamilie;  
übereinstimmendes Dokument

## Etendue de la recherche/Umfang der Recherche

Revendications ayant fait l'objet de recherches  
Recherchierte Patentansprüche:

alle

Revendications n'ayant pas fait l'objet de recherches  
Nicht recherchierte Patentansprüche:

Raison:  
Grund:

Date d'achèvement de la recherche/Abschlussdatum der Recherche

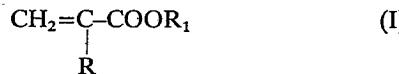
Examinateur I.I.B./I.I.B. Prüfer

13. April 1978

YTIJALD MOOR

## PATENTANSPRÜCHE

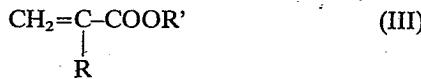
1. Verfahren zur Beschichtung und Imprägnierung von Textilien mit Polymerisaten von Acrylsäure- und/oder Methacrylsäureestern aus organischen, wasserunlöslichen Lösungsmitteln, dadurch gekennzeichnet, dass als Polymerisate Hydroxylgruppen enthaltende unmodifizierte oder modifizierte Copolymerisate in Gegenwart von Aminogruppen enthaltenden Silanen und/oder Siloxanen als Härtungsmittel auf die Textilien aufgebracht, die behandelten Textilien anschliessend getrocknet und kondensiert werden, wobei die unmodifizierten Copolymerisate 0,1 bis 10 Gewichtsteile Monomere der Formel



worin R = Wasserstoff oder  $-\text{CH}_3$  und  $\text{R}_1-(\text{CH}_2)_n-\text{OH}$ ,  $-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$  oder  $-(\text{CH}_2)_3-\text{O}-(\text{CH}_2)_3-\text{OH}$  bedeuten, worin n eine ganze Zahl von 2 bis 4 ist, und/oder Monomere der Formel



worin  $\text{R}_2$  Wasserstoff oder Alkyl mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen bedeutet und  $\text{R}_1$  die oben angegebene Bedeutung hat, 99,9 bis 80 Gewichtsteile Monomere der Formel



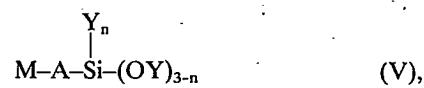
worin R die oben angegebene Bedeutung hat und R' ein gegebenenfalls verzweigter Alkylrest mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen bedeutet, und gegebenenfalls bis zu 10 Gewichtsteile weiterer zur Mischpolymerisation mit Verbindungen der Formeln (I), (II) und (III) befähigte Monomere (IV) einpolymerisiert enthalten, wobei die Summe der Verbindungen der Formeln (I) und/oder (II), (III) und gegebenenfalls (IV) 100 Gewichtsteile beträgt, mit der Massgabe, dass zumindest 50 Gewichtsprozent, bezogen auf die Gesamtmenge an Verbindungen der Formel (III), solche Verbindungen der Formel (III) einpolymerisiert worden sind, in denen R' ein gegebenenfalls verzweigter Alkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen ist, und die modifizierten Copolymerisate dadurch erhalten worden sind, dass die Monomeren (I) und/oder (II), (III) und gegebenenfalls (IV) – wobei die Summe dieser Verbindungen 100 Gewichtsteile beträgt – in Gegenwart von 5 bis 40 Gewichtsteilen enblockierter Alkylwasserstoffpolysiloxane, deren Alkylreste 1 bis 4 Kohlenstoffatome aufweisen und in denen das Verhältnis der an Silicium gebundenen Alkylreste zu den an Silicium gebundenen Wasserstoffatomen 13 zu 1 bis 1 zu 1 beträgt und die bei 20 °C eine Viskosität von 20 bis 1000 cP aufweisen, copolymerisiert worden sind.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass als modifizierte Copolymerisate solche aufgebracht werden, die in Gegenwart von enblockierten Alkylwasserstoffpolysiloxanen, in denen das Verhältnis der an Silicium gebundenen Alkylreste zu den an Silicium gebundenen Wasserstoffatomen 5:1 bis 1:1 beträgt, copolymerisiert worden sind.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass als modifizierte Copolymerisate solche aufgebracht werden, die in Gegenwart von enblockierten Methylwasserstoffpolysiloxanen copolymerisiert worden sind.

4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass als modifizierte Copolymerisate solche aufgebracht werden, die in Gegenwart von 5 bis 20 Gewichtsteilen enblockiertem Alkylwasserstoffpolysiloxan je 100 Gewichtsteilen der Verbindungen (I) und/oder (II), (III) und gegebenenfalls (IV) copolymerisiert worden sind.

5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass als Aminogruppen enthaltende Silane solche der Formel



verwendet werden, worin Y Alkyl mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen, A eine Alkylengruppe mit mehr als 2, insbesondere 3 oder 4 Kohlenstoffatomen, M eine Aminogruppe oder Diaminoalkylgruppe, die mit A über eine Kohlenstoff/Stickstoffbindung verbunden ist, und n 0 oder 1 bedeuten.

6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Aminogruppen enthaltenden Silane und/oder Siloxane zusammen mit metallorganischen Katalysatoren des Aluminiums, Zinks, Zirkons, Titans, Kobalts, Eisens und insbesondere des Zinns verwendet werden.

7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass als metallorganische Katalysatoren Dialkylzinn dicarboxylate verwendet werden.

8. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass als Härtungsmittel 0,5 bis 5 Gewichtsprozente Aminosilan und/oder Aminosiloxan, bevorzugt zusammen mit 0,5 bis 5 Gewichtsprozenten metallorganischen Katalysatoren, bezogen jeweils auf 1 %iges Copolymerisat, verwendet werden.

25

30 Polymerisate, hergestellt durch Polymerisation von organischen Monomeren, die eine ungesättigte C-C-Doppelbindung enthalten, mit Hilfe freie Radikale bildender Initiatoren, haben aufgrund ihrer dem jeweiligen Verwendungszweck angepassten Eigenschaften eine überaus breite Anwendung gefunden. So dienen beispielsweise Polymerisate von Acrylsäureestern und Methacrylsäureestern, die gegebenenfalls andere zur Mischpolymerisation befähigte Monomere einpolymerisiert enthalten, unter anderem zur Lederzurichtung, zum Appretieren oder Beschichten von Textilien und Papier (vergleiche z.B. 40 «Ullmanns Encyclopädie der technischen Chemie», Verlag Urban & Schwarzenberg, München, 14. Band [1963], Seite 273).

Bei der Behandlung von solchen Materialien mit diesen Polymerisaten erhält man zwar in der Regel eine wasserdichte, 45 aber keine wasserabstossende Imprägnierung, d.h., dass das Wasser auf den imprägnierten Fasermaterialien hängen bleibt, was bei längerer Beanspruchung zu einer allmählichen Quellung und nachfolgend zu einer Zerstörung des Polymerisates und damit zu einem Eindringen des Wassers in das Faserinnere 50 oder zu einem Durchschlagen des Wassers durch das Fasermaterial führt.

Überraschenderweise wurde nun gefunden, dass man bei Verwendung von bestimmten, Hydroxylgruppen enthaltenden Copolymerisaten, die sich in Gegenwart von bestimmten Härtungsmitteln vernetzen lassen, eine wasserdichte Ausrüstung, die gleichzeitig auch hydrophobe Effekte liefert, erhält.

Aus der CH-PS 372 635 ist zwar bereits die Verwendung von Mischpolymerisaten für die Beschichtung oder Imprägnierung von Textilgeweben bekannt, welche spezielle, Hydroxylgruppen enthaltende Ester der Acryl- oder Methacrylsäure, wie den Acrylsäure-[3-(n-butoxy)-2-hydroxyl]-propylester, einpolymerisiert enthalten. Diese Mischpolymerisate sind mit üblichen polyfunktionellen Verbindungen, wie Di- und Polyisocyanaten, insbesondere aber mit Aminoplastharzen vernetzbar. Dem genannten Stand der Technik kann aber in keiner Weise entnommen werden, dass sich die nach dem erfundsgemässen Verfahren einsetzbaren Polymerisate mit Aminogruppen enthaltenden Silanen und bzw. oder Siloxanen für sich

allein und insbesondere in ihrer Kombination mit metallorganischen Verbindungen vernetzen lassen würden, wobei überraschend gut wasch- und chemischreinigungsbeständige wasserabweisende und wasserdichte Eigenschaften erzielt werden. Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzten Härtungsmittel haben gegenüber dem Stand der Technik den Vorteil, dass sie bei gleicher Temperatur eine kürzere Erhitzungsdauer erfordern und auch bei höheren Temperaturen, wie sie beispielsweise zur Thermofixierung erforderlich sind, eingesetzt werden können, während so hohe Temperaturen bei der Vernetzung nach dem genannten Stand der Technik vermieden werden. Darüber hinaus ist die Vernetzung mit Aminoplasten stets mit einer Füllwirkung und einem damit verbundenen kräftigen Griff verbunden, der häufig unerwünscht ist. Somit unterscheiden sich die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzten Härtungsmittel von den aus dem genannten Stand der Technik bekannten Vernetzungsmitteln vorteilhaft durch ihre wesentlich grössere Anwendungsbreite.

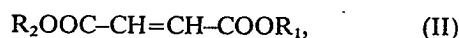
Nach den GB-PS 1 113 254 und 1 113 255 werden wässrige Emulsionen von Copolymeren, die Monohydroxyalkylmaleate oder -fumarate einpolymerisiert enthalten, als Bindemittel für Faserstoffe verwendet. Abgesehen davon, dass das Ziel dieser Erfindung ein ganz anderes ist und auch die Lösung auf ganz andere Weise, insbesondere nämlich mit wässrigen Emulsionen, herbeigeführt wird, erfolgt auch hier die Vernetzung mit Aminoplastbildnern. Eine wasserdichte und auch gleichzeitig hydrophobe Ausrüstung wird hierdurch nicht erreicht.

Ferner sind aus der FR-PS 2 007 379 Copolymeren als antistatische Mittel sowie ein Verfahren zur Behandlung hydrophober Fasern mit diesen Mitteln bekanntgeworden. Die Copolymeren werden durch Copolymerisation von alkoxylierten Acrylsäureestern mit Diacrylaten von Polyalkoholen erhalten. Durch die Einpolymerisation der Diacrylate wird eine dreidimensionale Vernetzung und damit eine Verbesserung der Wasch- und Reinigungsbeständigkeit erreicht. Eine Vernetzung über die Hydroxylgruppen erfolgt also nicht. Auch werden gesonderte Härtungsmittel nicht eingesetzt. Problem und Problemlösung dieses Verfahrens unterscheiden sich prinzipiell von der erfindungsgemäss gelösten Aufgabe; denn die Erzeugung von antistatischen Eigenschaften auf hydrophoben Fasern, noch dazu mit anderen Mitteln, hat nichts mit dem erfindungsgemäßen Verfahren zu tun, auf Textilien eine wasserdichte und zugleich wasserabstossende Ausrüstung zu erzielen.

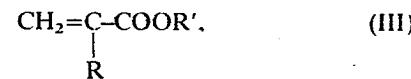
Das erfindungsgemäss Verfahren zum Behandeln von Textilien mit Polymerisaten von Acrylsäure- und/oder Methacrylsäureestern aus organischen, wasserunlöslichen Lösungsmitteln ist nun dadurch gekennzeichnet, dass als Polymerisate Hydroxylgruppen enthaltende unmodifizierte oder modifizierte Copolymerisate in Gegenwart von Aminogruppen enthaltenen Silanen und/oder Siloxanen als Härtungsmittel auf die Textilien aufgebracht, die behandelten Textilien anschliessend getrocknet und kondensiert werden, wobei die unmodifizierten Copolymerisate 0,1 bis 10 Gewichtsteile Monomere der Formel



worin R = Wasserstoff oder  $-\text{CH}_3$  und  $\text{R}_1 = (\text{CH}_2)_n-\text{OH}$ ,  $-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$  oder  $-(\text{CH}_2)_3-\text{O}-(\text{CH}_2)_3-\text{OH}$  bedeuten, worin n eine ganze Zahl von 2 bis 4 ist, und/oder Monomere der Formel



worin  $\text{R}_2$  Wasserstoff oder Alkyl mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen bedeutet und  $\text{R}_1$  die oben angegebene Bedeutung hat, 99,9 bis 80 Gewichtsteile Monomere der Formel



worin R die oben angegebene Bedeutung hat und  $\text{R}'$  ein gegebenenfalls verzweigter Alkylrest mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen bedeutet, und gegebenenfalls bis zu 10 Gewichtsteile weiterer zur Mischpolymerisation mit Verbindungen der Formeln (I), (II) und (III) befähigte Monomere (IV) einpolymerisiert enthalten, wobei die Summe der Verbindungen der Formeln (I) und/oder (II), (III) und gegebenenfalls (IV) 100 Gewichtsteile beträgt, mit der Massgabe, dass zumindest 50 Gewichtsprozent, bezogen auf die Gesamtmenge an Verbindungen der Formeln (III), solche Verbindungen der Formel (III) einpolymerisiert worden sind, in denen  $\text{R}'$  ein gegebenenfalls verzweigter Alkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen ist, und die modifizierten Copolymerisate dadurch erhalten worden sind, dass die Monomeren (I) und/oder (II), (III) und gegebenenfalls (IV) – wobei die Summe dieser Verbindungen 100 Gewichtsteile beträgt – in Gegenwart von 5 bis 40 Gewichtsteilen endblockierter Alkylwasserstoffpolysiloxane, deren Alkylreste 1 bis 4 Kohlenstoffatome aufweisen und in denen das Verhältnis der an Silicium gebundenen Alkylreste zu den an Silicium gebundenen Wasserstoffatomen 13 zu 1 bis 1 zu 1 beträgt und die bei 20 °C eine Viskosität von 20 bis 1000 cP aufweisen, copolymerisiert worden sind.

Bevorzugt werden die Hydroxylgruppen enthaltenden modifizierten Copolymerisate verwendet, da sie gewisse Nachteile, z.B. in bezug auf Wasserabweisung, Chemischreinigungsbeständigkeit und Weichgriff der behandelten Textilmaterialien, wie sie bei Verwendung der unmodifizierten Copolymerisate auftreten können, zu überwinden vermögen.

Die erfindungsgemäss verwendeten nicht modifizierten Copolymerisate und Verfahren zu deren Herstellung sind bekannt.

Diese Copolymerisate enthalten 0,1 bis 10, insbesondere 2 bis 8 Gewichtsprozent an Monomeren der Verbindungen (I) und/oder (II) einpolymerisiert.

Als Verbindungen der Formel (I) sind Acryl- und Methacrylsäureester zu nennen, die noch freie Hydroxylgruppen enthalten, z.B. 2-Hydroxy-äthyl-, 3-Hydroxypropyl- und 4-Hydroxybutylacrylat bzw. -methacrylat. Geeignet sind ebenfalls Methacryl- bzw. Acrylsäureester des Diäthyl- und Dipropylenglycols.

Die Verbindungen der Formel (I) sind bei dem erfindungsgemässen Verfahren gegenüber den Verbindungen der Formeln (II) in den eingesetzten Copolymerisaten bevorzugt einpolymerisiert, da dieselben leichter zugänglich und somit preisgünstiger sind. Von den Verbindungen der Formel (I) sind wiederum die Acrylsäureester bevorzugt, da dieselben auf den behandelten Textilien einen weicheren Griff ergeben.

Maleinsäure- bzw. Fumarsäure-monohydroxyalkylester bzw. -alkylmonohydroxyalkylester der Formel (II) – wobei die Maleinsäureester ohne weiteres auch in die entsprechenden Fumarsäureester umgewandelt werden können – sind z.B. folgende: Maleinsäure-monohydroxyäthylester, Maleinsäure-2-äthylhexyl-hydroxypropylester, Maleinsäure-äthyl-hydroxyäthylester und Maleinsäure-butyl-hydroxybutylester sowie der unsymmetrische Maleinsäure-butyl-diäthylenglykolester.

Die Monoester können in bekannter Weise durch Umsetzung von Maleinsäureanhydrid mit dem Glykol erhalten werden. Die Herstellung der Diester erfolgt nach üblichen Methoden, z.B. durch Reaktion entsprechender Maleinsäuremonoalkylester mit entsprechenden Alkylenoxyden.

Neben den Verbindungen der Formeln (I) und/oder (II) sind in den erfindungsgemäss verwendeten Copolymerisaten noch 80 bis 99,9 Gewichtsprozent an Verbindungen der Formel (III) einpolymerisiert. Dabei handelt es sich um Acryl- bzw. Methacrylsäurealkylester, wobei der Alkylrest 1 bis 18

Kohlenstoffatome aufweist. Als Beispiele hierfür seien die Acryl- bzw. Methacrylsäuremethyleneester, -äthylester, -butylester und -n-octylester und die betreffenden Ester des 2-Äthylhexanols sowie des 1-Dodecanols und Octa-decanols genannt. Von den Monomeren der Formel (III) werden mindestens 50 Gewichtsprozent, vorzugsweise mindestens 70 Gewichtsprozent, bezogen auf Verbindungen der Formel (III), Acryl- bzw. Methacrylsäureester von Alkanolen mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen eingesetzt.

Schliesslich können noch geringe Mengen, nämlich bis zu 10 Gewichtsprozent, insbesondere bis zu 5 Gewichtsprozent, bezogen auf das Copolymerisat, von zur Mischpolymerisation mit den Verbindungen der Formeln (I), (II) und (III) befähigten ungesättigten Verbindungen (IV) einpolymerisiert sein. Als solche Verbindungen kommen beispielsweise Styrol, Vinyltoluol und Acrylsäure in Betracht.

Die Polymerisation wird in Gegenwart von organischen Lösungsmitteln in bekannter Weise durchgeführt und erfolgt in gleicher Weise, wie bei der Herstellung der modifizierten Copolymerisate näher erläutert.

Die Menge an Lösungsmitteln wird so gewählt, dass die Polymerisatlösungen etwa 30 bis 60 Gewichtsprozent nicht-modifiziertes Copolymerisat enthalten. Damit die so hergestellten Lösungen auch für die Beschichtung herangezogen werden können, wird die Reaktion so gesteuert, dass nach beendeter Polymerisation die Viskosität derselben im Bereich von etwa 5000 bis 35 000 cP (entspricht 5 bis 35 Pascalsekunden) bei 20 °C liegt. Gegebenenfalls ist es zweckmäßig bzw. notwendig, nicht umgesetzte Monomere und Lösungsmittel durch Destillation unter verminderter Druck zu entfernen bzw. geringe Mengen Lösungsmittel zuzumischen. Im allgemeinen aber können die erhaltenen Lösungen direkt sowohl als Beschichtungsmittel als auch zur Imprägnierung der verschiedensten Textilien herangezogen werden.

Die Herstellung der erfindungsgemäss besonders bevorzugt verwendeten modifizierten Copolymerisate wird nachfolgend noch näher beschrieben.

Als Verbindungen der Formeln (I) und (II) werden die obengenannten eingesetzt. Dabei gilt ebenfalls, dass die Verbindungen der Formel (I) gegenüber den Verbindungen der Formel (II) in den eingesetzten modifizierten Copolymerisaten bevorzugt einpolymerisiert werden, da dieselben leichter zugänglich und somit preisgünstiger sind. Von den Verbindungen der Formel (I) sind wiederum die Acrylsäureester bevorzugt, da dieselben auf den behandelten Textilien einen weicheren Griff ergeben.

Die modifizierten Copolymerisate enthalten 0,1 bis 10, insbesondere 2 bis 8 Gewichtsprozent der Monomeren (I) und/oder (II), bezogen auf die Summe an Verbindungen (I) und/oder (II), (III) und gegebenenfalls (IV).

Neben den Verbindungen der Formeln (I) und/oder (II) sind auch in den erfindungsgemäss besonders bevorzugt verwendeten modifizierten Copolymerisaten noch 80 bis 99,9 Gewichtsprozent, bezogen auf die Summe an Verbindungen der Formeln (I) und/oder (II), (III) und gegebenenfalls (IV), an Verbindungen der Formel (III) einpolymerisiert. Dabei handelt es sich ebenso wie bei den nicht modifizierten Copolymerisaten und Acryl- bzw. Methacrylsäurealkylester, wo bei der gegebenenfalls verzweigte Alkylrest 1 bis 18 C-Atome aufweist. Beispiele hierfür sind oben aufgeführt. Von den Monomeren der Formel (III) werden mindestens 50 Gewichtsprozent, vorzugsweise mindestens 70 Gewichtsprozent Acryl- bzw. Methacrylsäureester von Alkanolen mit 1 bis 4 C-Atomen eingesetzt.

Schliesslich können, ebenso wie bei den nicht modifizierten Copolymerisaten, noch geringe Mengen, nämlich bis zu 10 Gewichtsprozent, insbesondere bis zu 5 Gewichtsprozent, an ungesättigten Verbindungen (IV) einpolymerisiert sein.

Alle genannten polymerisierbaren Verbindungen werden in handelsüblicher Form eingesetzt.

Die Polymerisation der erfindungsgemäss zu verwendenden modifizierten Polymerisaten wird im Unterschied zu den nicht modifizierten Copolymerisaten in Gegenwart von endblockierten Alkylwasserstoffpolysiloxanen durchgeführt. Als solche kommen neben Äthyl-, Propyl- und Butylwasserstoffpolysiloxanen insbesondere Methylwasserstoffpolysiloxane in Betracht. Hierunter sind in erster Linie solche Alkylwasserstoffpolysiloxane zu verstehen, bei denen das Verhältnis von Alkylrest : Wasserstoffatomen ohne Berücksichtigung der Endgruppen, wie der Trimethylsilylgruppen, in etwa 1:1 beträgt.

Daneben sind aber auch Alkylwasserstoffpolysiloxane geeignet, bei denen das Verhältnis von Alkylrest : Wasserstoffatomen grösser als 1:1, nämlich bis etwa 13:1 ist. Jedoch sind Produkte, die unter Verwendung von Alkylwasserstoffpolysiloxanen hergestellt wurden, bei denen das Verhältnis von Alkylrest : Wasserstoff grösser als 5:1 ist, erfindungsgemäss weniger brauchbar, da die Vorteile der erfindungsgemäss besonders bevorzugt verwendeten Produkte vor allem auf den in den modifizierten Polymerisaten vorhandenen Silicium- gebundenen Wasserstoffatomen beruhen. Die Alkylwasserstoffpolysiloxane enthalten keine hydrolyseempfindlichen Gruppen oder Hydroxylgruppen, sondern sie sind endblockiert, z.B. durch Trimethylsilylgruppen.

Die eingesetzten Alkylwasserstoffpolysiloxane weisen eine Viskosität von 20 bis 1000 cP bei 20 °C, die besonders bevorzugten Methylwasserstoffpolysiloxane eine Viskosität von 20 bis 350 cP bei 20 °C auf.

Das Verhältnis der zur Umsetzung eingesetzten polymerisierbaren Verbindungen (Summe der Komponenten (I) und/oder (II), (III) und gegebenenfalls (IV)) zu den Alkylwasserstoffpolysiloxanen beträgt 100 Gewichtsteile zu 5 bis 40 Gewichtsteile. Höhere Anteile an Alkylwasserstoffpolysiloxanen bringen keine zusätzlichen Vorteile. Da bei einem Verhältnis von 100 zu 5 bis 20 Gewichtsteilen besonders gute Effekte erhalten werden, wird dieses Verhältnis vor allem aus wirtschaftlichen Gründen bevorzugt.

Die Polymerisation wird durch die üblichen freie Radikale bildenden Initiatoren ausgelöst. Als solche kommen vor allem organische Peroxyde in Betracht. Als Beispiele seien aufgeführt:

Dialkylperoxyde wie Diäthylperoxyd, Diisopropylperoxyd, Di(tert.-butyl)peroxyd; Dilaurylperoxyd, Alkylhydrogenperoxyde, wie tert.-Butylhydroperoxyd; Diacylperoxyde, wie Diacetylperoxyd, Dilauroylperoxyd, Dibenzoylperoxyd, Bis-(2,4-dichlorbenzoyl)peroxyd; Ketonperoxyde, wie Methyläthylketonperoxyd und Cyclohexanonperoxyd. Ebenfalls geeignet sind Azoverbindungen, wie z. B. das Azo-(diisobutyronitril).

Als Initiatoren werden besonders solche bevorzugt eingesetzt, die in der Lage sind, in einem Temperaturbereich von ca. 50 °C bis ca. 120 °C, gegebenenfalls in Gegenwart eines geeigneten Lösungsmittels, genügend Radikale zu bilden, um eine Polymerisation auszulösen. Hierzu sind das Bis-(2,4-dichlorbenzoyl)-peroxyd, das Dibenzoylperoxyd, das tert. Butylperoatoat und das Dilauroylperoxyd zu nennen. In gleicher Weise ist auch das Azodiisobutyronitril geeignet.

Die Herstellung der modifizierten Copolymerisate wird bevorzugt in einem organischen Lösungsmittel durchgeführt. Das Lösungsmittel erfüllt drei Aufgaben:

Einmal sorgt es dafür, dass die Reaktion unter kontrollierbaren Bedingungen, d. h. unter Vermeidung einer Überhitzung beim Einsetzen der exothermen Polymerisation, abläuft; zum anderen beeinflusst es auch den Zerfall der Initiatoren in Radikale; zum dritten wird durch das organische Lösungsmittel dafür gesorgt, dass das Reaktionsmedium gut rührbar bleibt, denn während der Reaktion nimmt die Viskosität des Reaktionsgemisches zu.

Als organische Lösungsmittel kommen neben wasserlöslichen bzw. beschränkt wasserlöslichen Lösungsmitteln wie Dioxan, Äthylacetat und Methyläthylketon vor allem wasserunlösliche, gegebenenfalls substituierte Kohlenwasserstoffe, wie Benzin, Octan, Cyclohexan, Benzol, Toluol, Xylol und Chlorbenzol in Betracht. Geeignet sind aber auch Ester und Ketone, wie beispielsweise Butylacetat, Methylbutyrat, Methylisobutylketon und andere mehr. Als Lösungsmittel hat sich Toluol besonders bewährt. Die Menge des Lösungsmittels wird so gewählt, dass die Konzentration des modifizierten Copolymerisates (Feststoff) etwa 30 bis 60 Gewichtsprozent beträgt.

Die Umsetzung wird in der Weise durchgeführt, dass man in ein geeignetes Reaktionsgefäß einen Teil der oben aufgeführten zur Polymerisation befähigten Verbindungen (Komponente (I) und/oder (II), (III) und gegebenenfalls (IV)), das Alkylwasserstoffpolysiloxan und gegebenenfalls das Lösungsmittel vorlegt, einen Teil des Initiators hinzugibt und dann erwärmt.

Es ist zweckmäßig, das Reaktionsgefäß vor der Zugabe der soeben aufgezählten Komponenten mit Stickstoff zu spülen. Nach dem Anspringen der Polymerisation, erkennbar an der zunehmenden Viskosität und Ansteigen der Temperatur der Reaktionsmischung, lässt man die restliche Monomerenmenge und gegebenenfalls weiteres Lösungsmittel langsam zufließen. Schliesslich fügt man zweckmäßig nochmals Initiator zu und lässt bei erhöhter Temperatur nachreagieren. Bei Anwesenheit eines Lösungsmittels arbeitet man in der Regel so, dass das Reaktionsgemisch während der Reaktion und Nachreaktion unter Rückfluss siedet. Die gesamte Reaktion ist nach etwa 2 bis 3 Stunden beendet.

Nach dem Abkühlen erhält man viskose, klare oder trübe Lösungen bzw. stabile Dispersionen, je nach der Art und Menge des verwendeten Lösungsmittels und der Art und Menge der eingesetzten Monomeren. Die Wasserstoffabspaltung aus dem Alkylwasserstoffpolysiloxan während der Polymerisation ist ausserordentlich gering. Es hat sich gezeigt, dass in dem Endprodukt noch ca. 85 bis 95 % des Silicium gebundenen Wasserstoffs des eingesetzten Alkylwasserstoffpolysiloxans vorhanden sind.

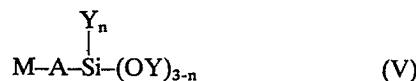
Für die erfundungsgemäße Anwendung der modifizierten Copolymerisate vor allem zur Beschichtung ist es zweckmäßig, die Polymerisation so zu steuern, dass sie nach beendeter Polymerisation im Konzentrationsbereich von 30 bis 60 Gewichtsprozent eine Viskosität von 5000 bis 35 000 cP (entspricht 5 bis 35 Pascalsekunden) bei 20 °C aufweisen. Diese Steuerung kann beispielsweise dadurch erfolgen, dass man das Lösungsmittel teilweise erst während der Polymerisation zufügt. Selbstverständlich spielt hierbei auch die Art des verwendeten Lösungsmittels und die Art und Menge der verwendeten Initiators eine Rolle. Ferner kann natürlich die Viskosität auch nach beendeter Polymerisation durch teilweises Abdestillieren oder Hinzufügen von weiterem Lösungsmittel reguliert werden. Eigenartigerweise hat die Art des eingesetzten Alkylwasserstoffpolysiloxans, d. h. ob man Alkylwasserstoffpolysiloxane mit einem Alkylrest: Wasserstoff-Verhältnis von 1:1 oder bis zu 13:1 einsetzt, nur einen relativ geringen Einfluss auf die Viskosität der Endprodukte. Falls erwünscht, können die geringen Mengen an nicht umgesetzten Monomeren und das Lösungsmittel durch Destillation unter verminderter Druck entfernt

werden. Da die erhaltenen modifizierten Copolymerisate in Form von Lösungen in organischen Lösungsmitteln verwendet werden, ist jedoch eine derartige Aufarbeitung in der Regel nicht erforderlich.

Die Reaktionsausbeuten sind sehr hoch, was beispielsweise daraus hervorgeht, dass bei einem Versuch, bei dem ohne Lösungsmittel gearbeitet wurde, nach Abdestillation der flüchtigen Bestandteile im Vakuum das nicht flüchtige Reaktionsprodukt in einer Ausbeute von 98 % der Theorie erhalten wurde.

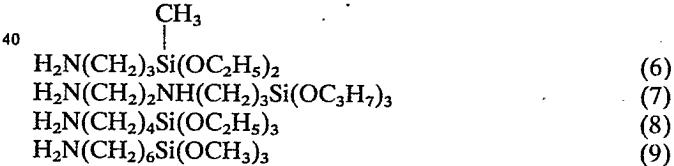
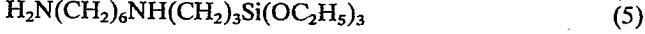
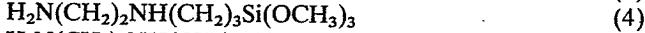
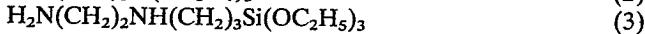
Die wie beschrieben aufgebauten und hergestellten nicht modifizierten und modifizierten Copolymerisate werden nach dem erfundungsgemäßen Verfahren unter Verwendung bestimmter Härtungsmittel auf dem Textilmaterial vernetzt. Als Härtungsmittel werden dabei Aminogruppen enthaltende Silane und/oder Siloxane allein, bevorzugt aber zusammen mit metallorganischen Katalysatoren verwendet. Durch die Mitverwendung der metallorganischen Katalysatoren wird die Betriebssicherheit erhöht und vor allem auch eine wesentlich verbesserte Bewitterungsbeständigkeit erreicht.

Als Aminogruppen enthaltende Silane werden insbesondere solche der Formel



worin Y eine Alkylgruppe mit 1 bis 3 C-Atomen, A eine Alkylengruppe mit mehr als 2, insbesondere 3 oder 4 C-Atomen, M eine Aminogruppe oder Diaminoalkylgruppe, die mit A über eine Kohlenstoff/Stickstoffverbindung verbunden ist und n = 0 oder 1 bedeuten, verwendet.

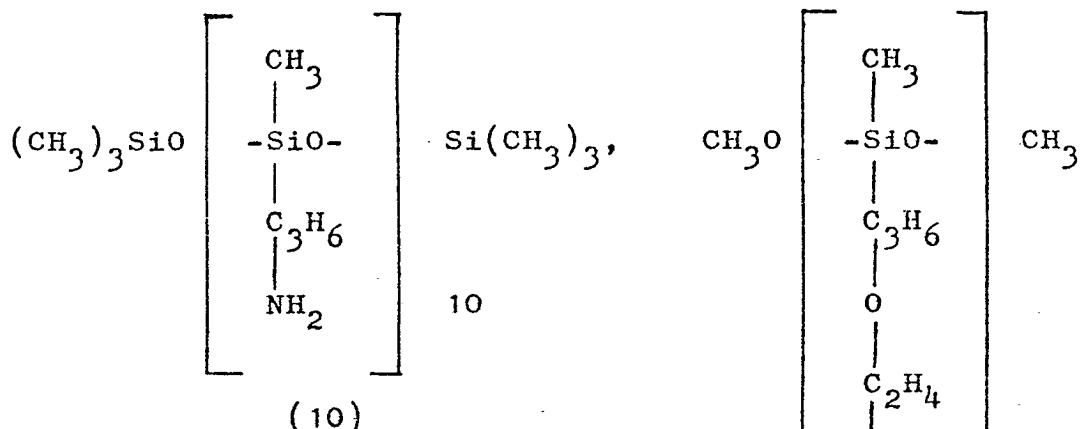
Beispiele für Aminosilane (V) sind:



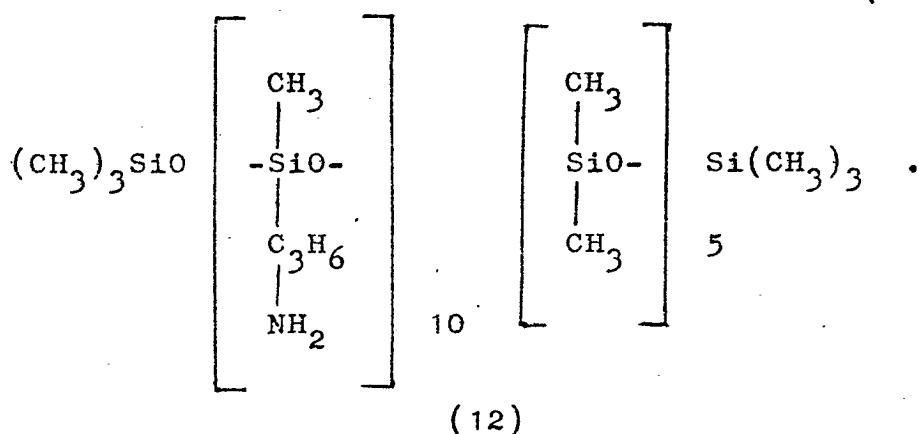
Die Aminosilane der Formel (V) werden bevorzugt als Aminogruppen enthaltende Silane verwendet, da sie leicht zugänglich sind und besonders vorteilhafte Effekte bewirken. Daneben kommen aber auch andere Aminosilane in Betracht. Als Beispiele seien ( $\beta$ -Aminoäthoxy)-propyltrimethoxsilan, ( $\beta$ -Aminopropoxy)-butyltributoxysilan, Methyl- $(\beta$ -aminopropoxy)-propyldi-(aminoäthoxy)-silan und ( $\beta$ -Aminoäthoxy)-propylmethyldimethoxsilan genannt.

Als Aminogruppen enthaltende Siloxane werden insbesondere die Hydrolysat der Verbindungen der Formel (V) und die Cohydrolysat dieser Verbindungen mit Silanen, die keine Aminogruppen aufweisen, eingesetzt, wobei aber bei den Cohydrolysaten der Anteil der Aminosilane der Formel (V) bevorzugt überwiegt.

Beispiele für aminofunktionelle Siloxane sind:



und



Die Aminogruppen enthaltenden Silane und Siloxane werden bevorzugt im Gemisch mit metallorganischen Katalysatoren angewandt. Als solche sind beispielsweise folgende Verbindungen geeignet:

Zink-, Zinn- und Zirkoncaprylat, Zinn- und Zinkoctoat, Alkylaluminat, Alkyltitanat, Alkylzirkonat, Zink-, Zinn-, Zirkon-, Ferri-, Kobalt-Naphthenat, Zink- und Zirkonformiat, Zinn-, Zink- und Zirkonacetat sowie Dibutylzinndicaprylat, -dilaurat, -diacetat und -maleinat, Dioctylzinndiformiat, -dibenzoat und -dicrotonat.

Bevorzugt werden Zinnverbindungen mitverwendet und hiervon haben sich wiederum die Dialkylzinndicarboxylate als besonders geeignet erwiesen. Die Zinnverbindungen bewirken nämlich eine besonders rasche und vollständige Vernetzung, so dass bei Einsatz dieser Verbindungen ein besonders sicheres Arbeiten gewährleistet ist. Die gleichmässige Vernetzung und damit die Steigerung der Effekte ist bei Mitverwendung der Dialkylzinndicarboxylate besonders deutlich ausgeprägt.

Das Härtungsmittel wird nach dem erfindungsgemässen Verfahren im allgemeinen in Mengen von 0,5 bis 10, insbesondere 1 bis 10, besonders bevorzugt 2 bis 6 Gewichtsprozent, bezogen auf 100%iges Copolymerisat, eingesetzt. Höhere Mengen können zwar prinzipiell verwendet werden, bringen jedoch keine nennenswerte Effektverbesserung mit sich. Bevorzugt wird eine Mischung aus 0,5 bis 5, insbesondere 1 bis 3 Gewichtsprozent Aminogruppen enthaltende Silane und/oder Siloxane und 0,5 bis 5, insbesondere 1 bis 3 Gewichtsprozent metallorganischer Katalysator, insbesondere Zinnverbindung, besonders bevorzugt Dialkylzinndicarboxylat-

te, bezogen jeweils auf 100%iges Copolymerisat, als Härtungsmittel verwendet.

Das erfindungsgemäss Verfahren wird mit Lösungen in einem organischen, wasserunlöslichen Lösungsmittel ausgeführt, da diese Lösungsmittel gegenüber den auszurüstenden Textilien und den Behandlungsmitteln inaktiv sind. Übliche verwendbare Lösungsmittel sind:

Aromatische und aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Benzine, Toluol, Benzol und Xylol, chlorierte aliphatische und aromatische Kohlenwasserstoffe, wie Trichloräthylen und Chlorbenzol und Ester, wie Butylacetat. Als besonders geeignet hat sich Trichloräthylen herausgestellt.

Das Lösungsmittel kommt in unterschiedlichen Mengen zum Einsatz, je nachdem, ob das Textilmaterial beschichtet werden soll oder ob durch Foulardieren, Sprühen, Pflatschen und ähnliches eine Imprägnierung vorgenommen wird. Beim Beschichten werden hochkonzentrierte Lösungen aufgetragen die durchschnittlich 35 bis 85 Gewichtsprozent Lösungsmittel, bezogen auf Beschichtungsmasse, enthalten. Die Lösungsmittelmenge schwankt dabei und richtet sich insbesondere nach der Viskosität des verwendeten Copolymerisats. Sie wird dabei so gewählt, dass die Beschichtungsmasse, die neben dem Lösungsmittel, dem nicht modifizierten bzw. modifizierten Copolymerisat und dem Härtungsmittel gegebenenfalls auch Pigmente, Füllstoffe und Appreturmittel u. ä. enthält, eine Viskosität von vorzugsweise 10 bis 60 000 cP bei 20 °C aufweist.

Wird dagegen imprägniert, d. h. das Textilmaterial durchtränkt, so enthalten die Flotten wesentlich höhere Mengen an

Lösungsmittel, im allgemeinen 90 bis 99 Gewichtsprozent, bezogen auf die Ausrüstungsflotte.

Das erfindungsgemäße Verfahren dient zum Behandeln von Textilien, und zwar ist es sowohl zum Beschichten als auch zum Imprägnieren von Textilien aller Art geeignet.

Bei der Beschichtung werden die erhaltenen Copolymerisate in üblichen Mengen von etwa 13,6 bis 59,1 Gewichtsprozent, bezogen auf die gesamte Beschichtungsmasse, in Form ihrer Lösungen zusammen mit dem Härtungsmittel gut gemischt, gegebenenfalls Weiss- und/oder Farbpigmente, wie Titandioxyd, Mennige, Barytweiss, Russ oder übliche organische und anorganische Pigmentfarbstoffe oder auch nur Füllmittel, wie Kaolin, kolloidale Kieselsäure, Talcum oder Tonerde, zugegeben und dann in bekannter Weise durch Rakeln (z. B. mit Walzen oder vor allem Luft- und Gummituchrakel), Streichen, Drucken und ähnliches auf das zu behandelnde Textilgut aufgebracht. In der Praxis wird in der Regel kontinuierlich gearbeitet, während im Labor auch diskontinuierlich die Beschichtungsmasse z. B. aufgestrichen wird. Bei der kontinuierlichen Arbeitsweise läuft die Ware je nach Material mit einer Geschwindigkeit von 5 bis 25 m/min. und wird unmittelbar nach dem Auftragen durch einen Wärmekanal geleitet und hier bei Temperaturen von 100 bis 190 °C getrocknet und kondensiert, wobei die Verweilzeit durchschnittlich zwischen  $\frac{1}{2}$  und 6 Minuten beträgt. Die Auflage liegt zwischen 5 bis 100 g/m<sup>2</sup>. Leichtere Materialien, die zu Freizeit- und Regenbekleidung oder Schirmstoffen verarbeitet werden, erhalten eine Auflage von 5 bis 20 g/m<sup>2</sup>. Mittelschwere Materialien, wie Planen-, Segeltuch-, Zelt- und Markisenstoffe werden mit 20 bis 70 g/m<sup>2</sup> versehen und schwerere Materialien, wie besondere technische Gewebe, erhalten eine Auflage bis zu 100 g/m<sup>2</sup> (Angaben bezogen auf Festsubstanz), wobei es besonders bei höherer Auflagemenge zur Erzielung eines gleichmässigen zusammenhängenden Films zweckmässig bzw. sogar notwendig ist, die gewünschte Auflagemenge in zwei oder mehr Durchgängen zu applizieren. Die meisten Artikel werden nur einseitig beschichtet, doch kann in gleicher Weise auch die andere Seite mit einer Beschichtung versehen werden.

Häufig werden die beidseitig, insbesondere die einseitig beschichteten Materialien nachimprägniert. Durch diese Nachimprägnierung wird eine Optimierung der Effekte erreicht und außerdem bei der nur einseitigen Beschichtung auch die andere Seite mit einer insbesondere wasserabweisenden Ausrüstung versehen. Die Nachimprägnierung erfolgt in bekannter Weise unter Verwendung der bekannten Ausrüstungsmittel, wie metallsalzhaltige Paraffinemulsionen und Silikonemulsionen, und kann auch mit einer oleophoben, verrottungsfesten und/oder Knitterfreiausrüstung kombiniert werden, wobei die bekannten Ausrüstungsmittel zum Einsatz gelangen. Die Verfahrenstechnik der Nachimprägnierung ist allgemein bekannt. In der Regel wird foulardiert und dann durch Trocknen und Kondensieren fertiggestellt. Die zusätzliche Imprägnierung kann auch vor der Beschichtung erfolgen.

Bei der Imprägnierung werden in der Regel in Abhängigkeit von der Flottenaufnahme und des gewünschten Effektes 4 bis 100 g/l (höhere Mengen sind aus wirtschaftlichen Gründen nicht angebracht), insbesondere 5 bis 40 g/l des 100%igen nicht modifizierten bzw. modifizierten Copolymerisats zusammen mit dem Härtungsmittel in dem organischen wasserunlöslichen Lösungsmittel gelöst und in üblicher Weise durch Tauen und Abquetschen (Foulardieren), Pflatschen oder Sprühen behandelt. Danach wird getrocknet und in Abhängigkeit des behandelten Materials einige Sekunden bis Minuten bei 120 °C bis 190 °C kondensiert.

Die Beschichtungsmassen und die Ausrüstungsflotten können noch andere zur Textilbehandlung aus organischen, wasserunlöslichen Lösungsmitteln geeignete Substanzen, wie Appreturmittel, enthalten. Genannt seien beispielsweise Polyurethane

und auch Silikonelastomere, eventuell in Form ihrer Lösungen in organischen, wasserunlöslichen Lösungsmitteln.

Das erfindungsgemäße Verfahren ist zur Behandlung von Textilien aller Art, sei es in Form von Geweben, Gewirken oder Vliesen, geeignet. Diese können sowohl aus Cellulosefasern als auch aus synthetischen Fasern, wie Polyacrylnitril, Polyamid, Polyvinylalkohol oder Polyester hergestellt sein. Selbstverständlich kommen auch Textilmaterialien in Betracht, die aus Mischungen von Cellulosefasern mit synthetischen Fasern bestehen. Hervorzuheben ist, dass nach dem erfindungsgemäßen Verfahren auch leicht eingestellte Gewebe, wie Taft oder leicht eingestellte Popelinestoffe witterbeständig, wasserdicht und wasserabweisend ausgerüstet werden können. Dies ist beispielsweise für Regenschutzbekleidung, wie Anoraks und dergleichen, von Bedeutung. Aufgrund der Wetterbeständigkeit der Ausrüstung ist das vorliegende Verfahren auch besonders gut zur Behandlung von Markisenstoffen und Campingartikeln geeignet.

Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren werden Textilien erhalten, die gleichzeitig wasserabstossende und besonders beim Beschichten wasserdichte Eigenschaften aufweisen. Bei Verwendung der modifizierten Copolymerisate ist die wasserabweisende Wirkung besonders deutlich ausgeprägt. Diese Eigenschaften sind überraschenderweise witterungs-, chemisch-reinigungs- und waschbeständig. Die Beständigkeit der Effekte gegenüber einer chemischen Reinigung wird dabei bei Einsatz der modifizierten Copolymerisate noch merklich verbessert. Außerdem wird nach dem erfindungsgemäßen Verfahren den behandelten Textilien auch eine Appretur mit Füllwirkung verliehen. Diese Appretur bedingt verbesserte Knitterfestigkeit, eine Griffverbesserung und eine verringerte Pilling-Bildung. Ein besonderer Vorteil bei der Verwendung der modifizierten Copolymerisate liegt im Griffausfall, denn die ausgerüsteten Textilien weisen einen angenehmen Griff auf, der dem typischen «Silikongriff» sehr ähnlich ist. Es muss überraschen, dass diese Effekte durch das erfindungsgemäße Verfahren zu stande kommen, nachdem hier eine Ausrüstung mit Polymerisaten vorgenommen wird und solche Polymerisate im allgemeinen nicht geeignet sind, wasserdichte und wasserabweisende Eigenschaften zu erzeugen.

Zur Herstellung der erfindungsgemäss eingesetzten nicht modifizierten bzw. modifizierten Copolymerisate kann wie folgt verfahren werden:

A: In einem 2-Liter-Vierhalskolben, bestückt mit wirksamen Ankerrührer, Rückflusskühler, Thermometer und zwei Zulaufgefäß, werden nach kräftigem Vorspülen mit Stickstoff 100 ml eines Gemisches aus 240 g Methylacrylat, 120 g Äthylacrylat, 32 g 2-Äthylhexylacrylat, 8 g 2-Hydroxyäthylacrylat und 45 g Toluol, in dem 0,10 g Benzoylperoxid gelöst sind, vorgelegt und auf 80 bis 82 °C erwärmt. Die restlichen Monomeren werden im Zulaufgefäß I vorgelegt. Zulaufgefäß II wird mit 455 g Toluol beschickt.

Nach dem Anspringen der Polymerisation, erkennbar an beginnendem Rückfluss und zunehmender Viskosität des Kolbeninhaltes, steigt die Temperatur auf 90 bis 92 °C an. Bei dieser Temperatur und ständigem Rückfluss wird binnen 20 bis 30 Minuten die restliche Monomerenmischung zugefügt. Durch Zusatz von Toluol wird verhindert, dass die Viskosität über den rührbaren Bereich hinaus ansteigt. Nach Beendigung des Monomerenzulaufes werden 0,56 g Benzoylperoxid, gelöst in 100 g Toluol, langsam zugesetzt und bei Rückflusstemperatur die Restmenge Toluol zugetropft. Der Ansatz wird ca. 1 $\frac{1}{2}$  Stunden bei schwachem Rückfluss weitergerührt, bis die Temperatur ca. 108 °C erreicht hat. Nach dem Abkühlen erhält man ca. 1 kg einer klaren Lösung mit ca. 40 Gewichtsprozent Festsubstanz und einer Viskosität von ca. 25 000 cP (gemessen mit dem Brookfield Viskosimeter, Typ RVF, Spindel C, 10 U./min.).

B: In der unter A beschriebenen Weise werden 80 g Methylacrylat, 240 g Butylacrylat, 72 g 2-Äthylhexylacrylat, 6 g 2-Hydroxyäthylacrylat und 2 g Methacrylsäureester des Diäthylenglykols unter Verwendung von insgesamt 600 g Toluol umgesetzt. Als Initiator dienen 1,0 g Bis-(2,4-dichlorbenzoyl)-peroxid, von dem zu Beginn 0,25 g und zur Nachreaktion 0,75 g eingesetzt werden.

Nach dem Abkühlen erhält man ca. 1 kg einer klaren Lösung mit ca. 40 Gewichtsprozent Festsubstanz und einer Viskosität von ca. 14 800 cP (gemessen wie unter A angegeben).

C: In einem 1-Liter-Dreihalskolben mit Rührer, Rückflusskühler und Thermometer werden 72 g Methylacrylat, 36 g Äthylacrylat, 9,6 g 2-Äthylhexylacrylat, 1,0 g Maleinsäuremonohydroxyäthylester, 2,4 g 2-Hydroxyäthylacrylat und 178 g Trimethylbenzol nach Zugabe von 2 g Benzoylperoxyd vorsichtig auf 90 bis 100 °C erwärmt. Nach dem Anspringen der Reaktion steigt die Temperatur unter heftigem Rückfluss rasch auf ca. 140 bis 150 °C an, wobei sich ein klares, viskoses Produkt bildet.

Nach dem Kühlen erhält man ca. 300 g eines klaren Produktes mit einer Viskosität von ca. 12 000 cP.

D: In einem 2 Liter-Vierhalskolben, ausgestattet wie unter A beschrieben, werden nach Vorspülen mit Stickstoff ca. 100 g einer Mischung aus 123,5 g Methylacrylat, 24,3 g Äthylmethacrylat, 136,3 g 2-Äthylhexylacrylat, 9 g Styrol und 26,9 g 3-Hydroxypropylacrylat vorgelegt. Nach Zugabe von 0,22 g Benzoylperoxyd, gelöst in 60 ml n-Butylacetat, wird unter Rühren auf ca. 75 bis 80 °C erwärmt. Nach dem Anspringen der Reaktion wird entsprechend Vorschrift A weiter verfahren, wobei zur Nachreaktion 0,64 g Benzoylperoxyd zugeführt werden. An n-Butylacetat werden insgesamt 320 g eingesetzt, so dass eine ca. 50 gewichtsprozentige Lösung resultiert.

E: Wie in Vorschrift D beschrieben werden folgende Komponenten zur Polymerisation gebracht:

112,0 g Methylacrylat, 78,4 g Äthylacrylat, 110,4 g 2-Äthylhexylacrylat, 10,2 g Laurylacrylat und 9,0 g Maleinsäure-butyl-hydroxyäthylester.

Als Lösungsmittel dienen insgesamt 480 g Toluol, als Katalysator dienen insgesamt 1,2 g tert. Butylperoato, von dem zu Beginn 0,3 g, der Rest zur Nachreaktion zugefügt wurden, jeweils gelöst in Toluol.

F: In einem 2-Liter-Vierhalskolben, bestückt mit wirksamen Ankerührer, Rückflusskühler, Thermometer und zwei Zulaufgefäß, werden nach kräftigem Vorspülen mit Stickstoff 100 ml eines Gemisches aus 218,3 g Methylacrylat, 109,1 g Äthylacrylat, 29,1 g 2-Äthylhexylacrylat, 7,3 g 2-Hydroxyäthylacrylat, 36,4 g Trimethylsilyl-endblockiertes Methylwasserstoffpolysiloxan (Verhältnis der Methylgruppen zu an Si gebundenem Wasserstoff 1:1, Viskosität bei 20 °C 30 cP) und 45 g Toluol, in dem 0,19 g Benzoylperoxyd gelöst sind, vorgelegt und auf 80 bis 82 °C erwärmt.

Die restlichen Monomeren werden im Zulaufgefäß I vorgelegt. Zulaufgefäß II wird mit 455 g Toluol beschickt.

Nach dem Anspringen der Polymerisation, erkennbar an beginnendem Rückfluss und zunehmender Viskosität des Kolbeninhaltes, steigt die Temperatur auf 90 bis 92 °C an. Bei dieser Temperatur und ständigem Rückfluss wird binnen 20 bis 30 Minuten die restliche Monomeremischung zugefügt. Durch Zusatz von Toluol wird verhindert, dass die Viskosität über den rührbaren Bereich hinaus ansteigt. Nach Beendigung des Monomerenzulaufes werden langsam 0,56 g Benzoylperoxyd, gelöst in 100 g Toluol, zugesetzt und bei Rückflusstemperatur die Restmenge Toluol zugetropft. Der Ansatz wird ca. 1 bis 1½ Stunden bei schwachem Rückfluss weitergerührt, bis die Temperatur ca. 108 °C erreicht hat.

Nach dem Kühlen erhält man ca. 1 kg einer trüben Lösung mit ca. 40 Gewichtsprozent Festsubstanz, einer Viskosität von ca. 25 000 cP (gemessen mit dem Brookfield Viskosimeter,

Typ RVF, Spindel C, 10 U./min.). Die Vernetzungsfähigkeit des erhaltenen modifizierten Copolymerisates ist nahezu vollständig erhalten geblieben, denn das erhaltene Produkt enthält noch ca. 90 % des abspaltbaren, Silicium gebundenen Wasserstoffes des eingesetzten Methylwasserstoffpolysiloxans.

G: In der unter F beschriebenen Weise werden 36,4 g Methylwasserstoffpolysiloxan (Angaben siehe F), 72,8 g Methylacrylat, 218,3 g Butylacrylat, 67,3 g 2-Äthylhexylacrylat und 7,3 g 2-Hydroxyäthylacrylat unter Verwendung von insgesamt 600 g Toluol umgesetzt. Als Initiator dienen 1,0 g Bis-(2,4-dichlorbenzoyl)-peroxyd, von dem zu Beginn 0,25 g und zur Nachreaktion 0,75 g eingesetzt werden.

Nach dem Abkühlen erhält man ca. 1 kg einer trüben Lösung mit ca. 40 Gewichtsprozent Festsubstanz, einer Viskosität von ca. 14 800 cP (gemessen wie unter F). Das erhaltene Endprodukt enthält ca. 91 % des abspaltbaren, Silicium-gebundenen Wasserstoffes des eingesetzten Methylwasserstoffpolysiloxans.

H: Die Vorschrift F wird wiederholt, wobei jedoch als Methylwasserstoffpolysiloxan 36,4 g Methylwasserstoffpolysiloxan (mit Trimethylsilylgruppen endblockiert), in dem das Verhältnis der Methylgruppen zu den Silicium-gebundenen Wasserstoffatomen 5:1 beträgt (Viskosität 200 cP bei 20 °C), eingesetzt wird.

Als Initiator werden insgesamt 0,8 g Azodiisobutyrodinitril verwendet.

Man erhält ca. 1 kg einer trüben Lösung (Feststoffgehalt ca. 40 Gewichtsprozent) mit einer Viskosität von 19 600 cP.

J: Die Vorschrift H wird wiederholt, wobei anstelle des dort eingesetzten endblockierten Methylwasserstoffpolysiloxans ein solches verwendet wird, bei dem das Verhältnis der Methylreste zu dem an Si gebundenen Wasserstoff ca. 13:1 beträgt (Viskosität 230 cP bei 20 °C).

Von diesem Siloxan werden ebenfalls 36,4 g eingesetzt.

Das erhaltene Produkt (Feststoffgehalt 40 Gewichtsprozent) weist eine Viskosität von 18 300 cP auf.

K: In einem 1-Liter-Dreihalskolben mit Rührer, Rückflusskühler und Thermometer werden 48 g Methylwasserstoffpolysiloxan (Spezifikation wie unter F) mit 72 g Methylacrylat, 36 g Äthylacrylat, 9,6 g 2-Äthylhexylacrylat und 2,4 g 2-Hydroxyäthylacrylat nach Zugabe von 2 g Benzoylperoxyd vorsichtig auf 90 bis 100 °C erwärmt. Nach dem Anspringen der Reaktion steigt die Temperatur rasch auf ca. 180 bis 200 °C an, wobei sich ein milchig trübes, viskoses Produkt bildet. Nach 2 Stunden Rühren bei 160 °C werden unter reduziertem Druck restliche Monomeren abgezogen.

Nach dem Kühlen erhält man 165 g eines weiss-trüben Produktes mit einer Viskosität von ca. 18 000 cP. Die Viskosität des in Toluol gelösten Produktes (Festsubstanz 40 Gewichtsprozent) beträgt 8500 cP.

Der abspaltbare Wasserstoff in dem Endprodukt beträgt ca. 95 % des eingesetzten Methylwasserstoffpolysiloxans.

L: In einem 2-Liter-Vierhalskolben, ausgestattet wie bei F, werden nach Vorspülen mit Stickstoff ca. 100 g einer Mischung aus 123,5 g Methylacrylat, 33,3 g Äthylmethacrylat, 136,3 g 2-Äthylhexylacrylat und 26,9 g 3-Hydroxypropylacrylat vorgelegt. Nach Zugabe von 77,4 g Methylwasserstoffpolysiloxan (Spezifikation siehe F) und von 0,22 g Benzoylperoxyd, gelöst in 60 ml n-Butylacetat, wird unter Rühren auf ca. 75 bis 80 °C erwärmt. Nach dem Anspringen der Reaktion wird entsprechend F weiter verfahren, wobei zur Nachreaktion 0,64 g Benzoylperoxyd zugefügt werden. An n-Butylacetat werden insgesamt 600 g eingesetzt, so dass eine ca. 40 gewichtsprozentige Lösung resultiert.

M: Das trübe Produkt trennt auch nach längerem Stehen nicht ab.

Nach dem Anspringen der Reaktion wird entsprechend F weiter verfahren, wobei zur Nachreaktion 0,64 g Benzoylperoxyd zugefügt werden. An n-Butylacetat werden insgesamt 600 g eingesetzt, so dass eine ca. 40 gewichtsprozentige Lösung resultiert.

## Beispiel 4

Ein Polyacrylnitril-Baumwollmischgewebe 60/40 (280 g/m<sup>2</sup>, garngefärbt, vorgereinigt in Trichloräthylen) wird in der im Beispiel 3 angegebenen Weise behandelt, wobei anstelle des modifizierten Copolymerisats J das modifizierte Copolymerisat K und anstelle des Aminosiloxans das Aminosilan der Formel (2) verwendet wird.

Es werden ähnlich vorteilhafte Ergebnisse wie im Beispiel 3 erhalten.

## Beispiel 5

Das im Beispiel 4 genannte Polyacrylnitril-Baumwollmischgewebe wird in der in diesem Beispiel angegebenen Weise behandelt, wobei anstelle des modifizierten Copolymerisats K das Copolymerisat E verwendet wird. Es werden ähnlich vorteilhafte Ergebnisse erhalten.

## Beispiel 6

Ein Polyester-Cordripsjersey (300 g/m<sup>2</sup>) wird in üblicher Weise wässrig mit Dispersionsfarbstoff gefärbt und nach der Spannrahmentrocknung mit folgender Flotte auf der Rückseite gepflatscht (Flottenaufnahme 130%):

40 g Copolymerisatlösung gemäss Vorschrift C

0,4 g Aminosilan der Formel (5)

0,4 g Zirkoncaprylat

0,5 g Antistatikum (1:1-Gemisch aus Mono- und Diphosphorsäureester des mit 5 Mol Äthyleneoxyd je Mol Alkohol äthoxylierten 2-Äthylhexanols, neutralisiert mit KOH) und

958,7 g 1,1,1-Trichloräthan.

Der Jersey wird bei 120 °C getrocknet und 30 Sekunden bei 180 °C thermofixiert.

Es resultiert ein Gewebe mit vollem, voluminösen Griff, guten Anti-Pilling-Eigenschaften und guter Wasserabweisung. Die Ausrüstung ist wasch- und chemischreinigungsbeständig. Anstelle von Trichloräthan kann auch Methylchlorid als Lösungsmittel eingesetzt werden.

## Beispiel 7

Eine Polyamid-Strickware mit Interlockbindung (180 g/m<sup>2</sup>) wird in üblicher Weise wässrig mit Säurefarbstoff gefärbt und nach der Spannrahmentrocknung mit folgender Flotte gepflatscht (Flottenaufnahme 140%):

Zusammensetzung wie Beispiel 6, aber mit 40 g modifiziertem Copolymerisat gemäss Vorschrift H anstelle von Copolymerisat C.

Die Ware wird wie im Beispiel 6 beschrieben getrocknet und thermofixiert.

Es resultiert ein Gewebe mit vollem, silikonartigem Griff, guten Anti-Pilling-Eigenschaften und guter Wasserabweisung. Die Ausrüstung ist wasch- und chemischreinigungsbeständig.

Außerdem ist eine wesentliche Verbesserung des Ma- schenfalls und der Stretcheigenschaften zu bemerken.

10 Anstelle von Trichloräthan kann auch Trichloräthylen als Lösungsmittel eingesetzt werden, wobei ebenso eine vergleichbare Menge des modifizierten Copolymerisats N anstelle von H zur Anwendung kommen kann.

## Beispiel 8

Auf ein Baumwollsegeltuch (ca. 400 g/m<sup>2</sup>) wird beidseitig folgende Beschichtungsmasse mit Hilfe einer Walzenrakel aufgebracht:

1000 g modifiziertes Copolymerisat gemäss Vorschrift L (1)  
20 g Aminosilan der Formel (3) (2)  
20 g Ditutylzinndiacetat (3)  
50 g Toluol (4) und  
50 g Titandioxyd (5).

25 Dabei wird (5) mit (4) angeteigt und unter intensivem Rühren in (1) gegeben. Danach werden (2) und (3) zuge- mischt.

Das Gewebe wird mit einer Auflage von ca. 28 g/m<sup>2</sup> (Fest- stoff) je Seite versehen. Dann wird bei 120 °C getrocknet und 30 Sekunden bei 180 °C kondensiert.

Das so behandelte Segeltuch ist witterungsbeständig und weist auch eine genügende Wasserabweisung auf. Die Perma- nenz der Effekte ist in hohem Masse gegeben.

35 Wird anstelle des modifizierten Copolymerisats L die gleiche Menge Copolymerisatlösung gemäss Vorschrift B verwen- det, so ist bei sonst ähnlich guten Effekten die Permanenz nur in abgeschwächterem Masse gegeben.

## Beispiel 9

40 Das Beispiel 8 wird unter Verwendung der gleichen Menge des aminofunktionellen Siloxans der Formel (12) und des modifizierten Copolymerisats gemäss Vorschrift M wiederholt. Es werden vergleichbare Ergebnisse erhalten, wobei die Che- mischreinigungsbeständigkeit etwas schwächer ausgeprägt ist.